

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2002年10月16日  
Date of Application:

出願番号      特願2002-302220  
Application Number:

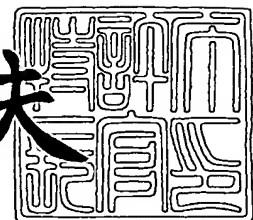
[ST. 10/C] :      [JP2002-302220]

出願人      シャープ株式会社  
Applicant(s):

2003年9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3079679

【書類名】 特許願

【整理番号】 02J02830

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

H05H 1/46

C23C 16/50

B01J 19/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 酒井 道

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 宮崎 篤

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

【氏名】 波多野 晃繼

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100094134

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 小山 廣毅

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100113262

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 竹内 祐二

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100115510

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 手島 勝

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0208453

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子デバイス、その製造方法およびプラズマプロセス装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被処理基板にプラズマ処理を施すプラズマプロセス装置であつて、

前記被処理基板が内部に載置される処理室と、

前記処理室内にガスを導入するガス導入口と、

前記処理室内に設けられたプラズマ放電発生部とを備え、

前記プラズマ放電発生部は、第1電極と、前記第1電極よりも前記被処理基板に近接して設けられた第2電極とを有しており、前記第1電極および前記第2電極は、前記被処理基板の法線方向から視認できる面のみがプラズマ放電面として機能する、プラズマプロセス装置。

【請求項 2】 被処理基板にプラズマ処理を施すプラズマプロセス装置であつて、

前記被処理基板が内部に載置される処理室と、

前記処理室内にガスを導入するガス導入口と、

前記処理室内に設けられたプラズマ放電発生部とを備え、

前記プラズマ放電発生部は、第1電極と、前記第1電極の電極面の一部に形成された絶縁層と、前記絶縁層上に形成された第2電極とを有する、プラズマプロセス装置。

【請求項 3】 前記ガス導入口は、前記第1電極側に設けられている、請求項1または2に記載のプラズマプロセス装置。

【請求項 4】 前記第1電極は、プラズマ放電面が凹面状である、請求項1から3のいずれか1項に記載のプラズマプロセス装置。

【請求項 5】 前記第1電極のプラズマ放電面の面積は、前記第2電極のプラズマ放電面の面積よりも大きい、請求項1から4のいずれか1項に記載のプラズマプロセス装置。

【請求項 6】 前記プラズマ放電発生部は、前記第1電極のプラズマ放電面の領域と前記第2電極のプラズマ放電面の領域とをそれぞれ複数有する、請求項

1から5のいずれか1項に記載のプラズマプロセス装置。

【請求項7】 前記第1電極のプラズマ放電面の領域と前記第2電極のプラズマ放電面の領域とは、前記被処理基板の一面方向に沿って交互に複数形成され、かつ前記第2電極と前記被処理基板との間の距離は、互いに隣接する前記第2電極の電極間の距離以上である、請求項1から6のいずれか1項に記載のプラズマプロセス装置。

【請求項8】 前記第1電極および前記第2電極に電気的エネルギーを印加する電源をさらに有し、前記電源の周波数は、100kHz以上300MHz以下である、請求項1から7のいずれか1項に記載のプラズマプロセス装置。

【請求項9】 被処理基板が内部に載置される処理室と、前記処理室内にガスを導入するガス導入口と、前記処理室内に設けられたプラズマ放電発生部とを備えるプラズマプロセス装置を用いて、電子デバイスを製造する方法であって、前記処理室の内部に前記被処理基板を載置する工程と、

前記被処理基板が載置された前記処理室内に、前記ガス導入口から前記ガスを導入する工程と、

前記プラズマ放電発生部によってプラズマ放電を発生させて、前記被処理基板の表面にプラズマ処理を施す工程とを包含し、

前記ガスは、前記プラズマ放電の放電経路に沿って導入されている、電子デバイスの製造方法。

【請求項10】 請求項1から8のいずれか1項に記載のプラズマプロセス装置を用いて、電子デバイスを製造する方法であって、

前記処理室の内部に前記被処理基板を載置する工程と、

前記被処理基板が載置された前記処理室内に、前記ガス導入口から前記ガスを導入する工程と、

前記プラズマ放電発生部によってプラズマ放電を発生させて、前記被処理基板の表面にプラズマ処理を施す工程とを包含する、電子デバイスの製造方法。

【請求項11】 絶縁基板上に絶縁膜が成膜された電子デバイスであって、前記絶縁膜は、シリコン、窒素および水素を含んでおり、前記絶縁膜内の水素結合量は、 $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上である、電子デバイス。

【請求項 12】 前記絶縁膜内の酸素結合量が実質的に 0 である、請求項 1 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 13】 前記絶縁膜は、外層として形成されている、請求項 1 1 または 1 2 に記載の電子デバイス。

【請求項 14】 前記絶縁基板は有機材料から形成されている、請求項 1 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

【請求項 15】 有機層をさらに有する、請求項 1 1 から 1 4 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、機能性を持った電子デバイス、電子デバイスの製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、電子産業において作製された半導体膜・有機膜・絶縁膜等により構成された電子デバイスおよびかかる電子デバイスの製造方法に関する。また、本発明は、半導体・導体等の薄膜形成・加工用のプラズマプロセス装置に関する。より詳しくは、電子産業における半導体膜や絶縁膜の薄膜製造に用いられる、プラズマ励起化学気相成長法によるプラズマ化学蒸着装置、半導体膜や導体膜の薄膜パターン形成のためのドライエッチングを行うドライエッチング装置、薄膜パターン形成に用いるレジストを除去するアッシャー装置等、プラズマによりガスを分解して薄膜の形成や加工を行うプラズマプロセス装置に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

プラズマを使って半導体膜等を成膜し、集積回路、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス素子、太陽電池などの電子デバイスを製造する方法、いわゆるプラズマ励起化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition、CVD) 法は、その簡便性や操作性に優れるので、さまざまな電子デバイスを製造するのに使用されている。

##### 【0003】

プラズマCVD 法を用いる装置の形態（プラズマ化学蒸着装置、以下プラズマCVD 装置という。）としては、図9および図10に示すものが一般的である。図9および図10を参照しながら、プラズマCVD 装置を説明する。図9は、従来のプラズマCVD 装置の概略図であり、図10は、従来のプラズマCVD 装置を模式的に示す断面図である。プラズマCVD 装置は、処理室（真空容器）5を用いて構成された閉空間と、その中にお互いに電気的に絶縁され、対向する位置に平行に設置された、2枚の導体板からなる電極2a, 2b とを有する。2枚の電極2a, 2b の間にプラズマ11を発生させ、そこに材料ガスを流してガスを分解・解離させる。一方の電極2bに取り付けられた、シリコンやガラスなどからなる被処理基板4の上に、半導体膜などを成膜する。

#### 【0004】

成膜用の材料ガスを分解するためのプラズマ11を発生させる手段としては、周波数が13.56MHzの高周波などの電気的エネルギーが一般に使用される。一方の導体板電極2bは接地電位とし、対向する他方の電極2aに電圧を印加して、両電極2a, 2b 間に電界を発生させ、その絶縁破壊現象によりグロー放電現象としてプラズマ11を生成する。電圧が印加される側の電極2a、すなわち電気的エネルギーが印加される電極2aをカソード電極あるいは放電電極と呼ぶ。カソード電極2a近傍に大きな電界が形成されるので、その電界で加速されるプラズマ11中の電子が材料ガスの解離を促しラジカルを生成する。図10中の12はラジカルの流れを示している。

#### 【0005】

カソード電極2a近傍の大きな電界が形成される放電11の部分を、カソードシース部と呼ぶ。カソードシース部あるいはその近傍で生成されたラジカルは、接地電位の電極2b上の被処理基板4まで拡散し、基板4の表面に堆積して膜が成長する。接地電位にある電極2bをアノード電極2bと呼ぶ。アノード電極2b近傍にも、ある程度の大きさの電界が形成され、その部分をアノードシース部と呼ぶ。このように、互いに平行な2つの電極2a, 2b 間でプラズマを生成し、アノード電極2b上の被処理基板4に成膜する装置を、以下「平行平板型装置」と呼ぶ。

#### 【0006】

このようなプラズマCVD法は、様々な産業で作製される電子デバイスに対して広く利用されている。例えば、アクティブ駆動型の液晶ディスプレイの製造工程では、TFT (Thin Film Transistor) と呼ばれるスイッチング素子が作製される。TFT内では、その構成部としてアモルファスシリコン膜や窒化シリコン膜等のゲート酸化膜が重要な役割を果たしている。各々の膜がその役割を果たすためには、高品質な透明絶縁膜を効率よく成膜する技術が不可欠である。また、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製するためには、有機薄膜を成膜した後、大気に曝される表面を保護する保護膜として、高品質な透明絶縁膜を効率よく成膜する技術が不可欠である。さらに、例えば太陽電池を作製するためには、太陽電池層を成膜した後、大気に曝される表面を保護する保護膜として、高品質膜を効率よく成膜する技術が不可欠である。このように作製された電子デバイスは広く使用されている。

#### 【0007】

材料ガスをエッチングガスに変更して、プラズマCVD装置と同様にプラズマ11を発生させ、薄膜のエッチングを行うドライエッチング装置やレジストの除去を行うアッシャー装置も、総称してプラズマプロセス装置として知られている。プラズマ11の発生の仕方やラジカルの生成などは、プラズマCVD装置の場合と同様のメカニズムであり、被処理基板4へ到達したラジカルが薄膜等の除去を行う。ドライエッチング装置やアッシャー装置がプラズマCVD装置と異なるのは、ラジカルの存在だけでなく、プラズマからのイオン衝撃による物理スパッタリングや被処理基板4へのエネルギー入射をそのエッチング動作に利用している点だけである。

#### 【0008】

従来から確立してきたプラズマCVD装置には限界があり、液晶ディスプレイやアモルファス太陽電池などの大面積電子デバイスを作製する場合、被処理基板4へ成膜するときに、材料ガスの解離を十分に行い、高品質の薄膜を得るのが困難な場合があった。例えば、従来から知られる平行平板型装置では、材料ガスの解離が不十分な場合がある。窒化シリコン膜を成膜する場合、材料ガスとしてはシリコン ( $\text{SiH}_4$ ) 、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 、窒素 ( $\text{N}_2$ ) 、水素 ( $\text{H}_2$ ) 等が使用

され、膜への窒素の供給はアンモニアが分解して行われる。ところが、例えば銅配線上に窒化シリコン膜を成膜しようとすると、アンモニアガスは銅を腐食させるおそれがある。

### 【0009】

また、アンモニアは化学的活性の強いガスであり、アンモニアを使用せずに、窒素ガスのみで窒化シリコン膜を成膜したい場合がある。このような場合、平行平板型装置では、解離しにくい水素ガスや窒素ガスを十分分解させることができず、絶縁膜性や保護膜性のよい窒化シリコン膜を得ることは困難であった。あるいは、アモルファスシリコン膜を成膜する場合、材料ガスとしてはシラン、水素等が使用されるが、ガスの利用効率は10%程度に留まっていた。この場合も、平行平板型装置では、材料ガスの解離を十分促進することができていなかったといえる。

### 【0010】

被処理基板4へ高品質膜を成膜する技術は、特許文献1～特許文献5等に開示されている。

### 【0011】

#### 【特許文献1】

特開平11-144892号公報（〔0018〕、〔0019〕、図1）

#### 【特許文献2】

特開平1-279761号公報（第3～4頁の「作用」の欄、図1）

#### 【特許文献3】

特開2001-338885号公報

#### 【特許文献4】

特開2002-217111号公報

#### 【特許文献5】

特開2002-270522号公報

### 【0012】

#### 【発明が解決しようとする課題】

例えば、特許文献1に開示されたプラズマ装置では、ガラス基板に対向する放

電電極が複数の電極から構成されており、それぞれの電極は、互いに極性の異なる高周波電圧を印加され横方向の放電を生じるように配置されている。反応ガスは、電極と電極のあいだから放出される。横電界の放電プラズマ中に放出されたガスは、プラズマ反応を生じた後、ガラス基板側の方向に拡散し、ガラス基板に堆積する。これにより、放電ダメージをガラス基板に与えることがなく、高品質の成膜が可能になる。しかし、このプラズマ装置でも、平行平板型装置と同様に、材料ガスの解離を促進することはできない。

#### 【0013】

材料ガスの解離を促進する技術は、例えば特許文献2に開示されている。特許文献2に開示されたプラズマ装置では、カソード電極に凹状空間が設けられており、ホローカソード効果によりプラズマ密度が高められる。これにより、材料ガスの解離が促進され、通常の平行平板型装置と比較して、速い成膜速度が得られる。しかし、この装置では、被処理基板の表面がプラズマに晒されるので、成膜面がプラズマダメージを被る。

#### 【0014】

被処理基板4の設定温度を300℃以上にすることによって、このようなプラズマダメージを熱エネルギーで修復することができる。しかし、被処理基板4を200℃程度あるいはそれ以下の温度に設定したい場合には、良好な膜質が維持できない。すなわち、プラズマCVD装置により、特に低い被処理基板温度において、高品質膜を実現し、高いガス解離効率にて成膜する方法がいまだ確立されていない。

#### 【0015】

特許文献1に記載されたプラズマ装置の構成をドライエッチング装置やアッシャー装置に応用した場合を想定する。この場合にも、プラズマ発生部とイオン衝撃制御部とを別々にコントロールできる。すなわち、第3の電極を基板4の後ろへ取り付けて、イオン衝撃の制御をプラズマ発生とは独立して行うことが可能であり、パラメータの制御性を上げることができる。

#### 【0016】

しかし、この場合も、処理ガスの解離を促進することができず、ある一定以上

に処理速度を上げることはできない。すなわち、総じて、高性能で高いガス解離効率にて動作するプラズマプロセス装置がいまだ確立されていない。

### 【0017】

以上のような技術で成膜された薄膜では、これまでデバイス用として十分な保護膜特性が得られていなかった。例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子においては、大気中の水蒸気や酸素の侵入を防止するために、透明な絶縁性の保護膜を素子の外層に設ける必要がある。素子内の有機膜が100 °C以上のプロセス温度において特性が大幅に劣化するので、それ以下の温度で保護膜を形成する必要がある。

### 【0018】

しかし、従来のプラズマCVD 装置では、そのような温度条件では良質な保護膜は形成できなかった。例えば、Applied Physics Letters, volume 65, pages 22 29-2231 には、保護膜として窒化シリコン膜を100 °Cにて形成した場合、膜質が悪いので、大気中の水蒸気が膜内に侵入し、シリコンと酸素の結合を生じてしまうことが報告されている。この報告から、水蒸気や酸素が遂には膜を透過してしまうことが予想される。現状では品質の悪い保護膜しか実現できていないので、大気との隔離のために、キャップ用のガラス基板を窒素雰囲気で封着しているのが実情である。窒化シリコン膜を保護膜として使用しているデバイスとしては、多結晶シリコン太陽電池やガリウム・砒素系電子デバイスがあり、これらデバイスについても、上記に挙げた、品質上の課題がある。

### 【0019】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の第1の局面によるプラズマプロセス装置は、被処理基板にプラズマ処理を施すプラズマプロセス装置であって、前記被処理基板が内部に載置される処理室と、前記処理室内にガスを導入するガス導入口と、前記処理室内に設けられたプラズマ放電発生部とを備え、前記プラズマ放電発生部は、第1電極と、前記第1電極よりも前記被処理基板に近接して設けられた第2電極とを有しており、前記第1電極および前記第2電極は、前記被処理基板の法線方向から視認できる面のみがプラズマ放電面として機能する。

**【0020】**

本発明の第2の局面によるプラズマプロセス装置は、被処理基板にプラズマ処理を施すプラズマプロセス装置であって、前記被処理基板が内部に載置される処理室と、前記処理室内にガスを導入するガス導入口と、前記処理室内に設けられたプラズマ放電発生部とを備え、前記プラズマ放電発生部は、第1電極と、前記第1電極の電極面の一部に形成された絶縁層と、前記絶縁層上に形成された第2電極とを有する。

**【0021】**

本発明の第1および第2の局面によるプラズマプロセス装置において、前記ガス導入口は、前記第1電極側に設けられていることが好ましい。また、前記第1電極は、プラズマ放電面が凹面状であることが好ましい。さらに、前記第1電極のプラズマ放電面の面積は、前記第2電極のプラズマ放電面の面積よりも大きいことが好ましい。

**【0022】**

本発明の第1および第2の局面によるプラズマプロセス装置において、前記プラズマ放電発生部は、前記第1電極のプラズマ放電面の領域と前記第2電極のプラズマ放電面の領域とをそれぞれ複数有することが望ましい。また、前記第1電極のプラズマ放電面の領域と前記第2電極のプラズマ放電面の領域とは、前記被処理基板の一面方向に沿って交互に複数形成され、かつ前記第2電極と前記被処理基板との間の距離は、互いに隣接する前記第2電極の電極間の距離以上であることが好ましい。

**【0023】**

本発明の第1および第2の局面によるプラズマプロセス装置において、前記第1電極および前記第2電極に電気的エネルギーを印加する電源をさらに有し、前記電源の周波数は、100kHz以上300MHz以下であることが有効である。

**【0024】**

本発明の第1の局面による電子デバイスの製造方法は、被処理基板が内部に載置される処理室と、前記処理室内にガスを導入するガス導入口と、前記処理室内に設けられたプラズマ放電発生部とを備えるプラズマプロセス装置を用いて、電

子デバイスを製造する方法であって、前記処理室の内部に前記被処理基板を載置する工程と、前記被処理基板が載置された前記処理室内に、前記ガス導入口から前記ガスを導入する工程と、前記プラズマ放電発生部によってプラズマ放電を発生させて、前記被処理基板の表面にプラズマ処理を施す工程とを包含し、前記ガスは、前記プラズマ放電の放電経路に沿って導入されている。

#### 【0025】

本発明の第2の局面による電子デバイスの製造方法は、本発明のプラズマプロセス装置を用いて、電子デバイスを製造する方法であって、前記処理室の内部に前記被処理基板を載置する工程と、前記被処理基板が載置された前記処理室内に、前記ガス導入口から前記ガスを導入する工程と、前記プラズマ放電発生部によってプラズマ放電を発生させて、前記被処理基板の表面にプラズマ処理を施す工程とを包含する。

#### 【0026】

本発明の電子デバイスは、絶縁基板上に絶縁膜が成膜された電子デバイスであって、前記絶縁膜は、シリコン、窒素および水素を含んでおり、前記絶縁膜内の水素結合量は、 $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。前記絶縁膜内の酸素結合量が実質的に0であることが好ましい。前記絶縁膜は、外層として形成されていることが好ましい。前記絶縁基板は有機材料から形成されていても良い。また、有機層をさらに有していても良い。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

#### 【0028】

##### (実施形態1)

図1および図2を参照しながら、本発明による実施形態1のプラズマCVD装置の構造を説明する。図1は、実施形態1のプラズマCVD装置を模式的に示す斜視図であり、図2は、実施形態1のプラズマCVD装置を模式的に示す断面図である。

**【0029】**

プラズマCVD装置は、被処理基板4が内部に載置される処理室（真空容器）5と、この処理室5内に材料ガスを導入するガス導入口6と、処理室5内に設けられたプラズマ放電発生部15とを有する。典型的には、処理室5内に、被処理基板4を保持する基板ホルダ9が設けられており、被処理基板4は基板ホルダ9に載置される。

**【0030】**

処理室5の外部には、プラズマ放電発生部15に電力を供給する、言い換えれば電気的エネルギー印加を行う高周波電源1と、材料ガス（以下、単に「ガス」ともいう。）を処理室5内に供給するガス供給部13と、処理室5内のガスを排出するガス排出部10とが設けられている。ガス排出部10としては、例えば、メカニカル・ブースター・ポンプやロータリーポンプが用いられる。高周波電源1は、配線8を介してプラズマ放電発生部15に接続されている。

**【0031】**

プラズマ放電発生部15は、被処理基板4から離間し、基板4に対向して処理室5内に設けられ、カソード電極（陰極）2aと、カソード電極2aの電極面の一部に形成された電極間絶縁部（以下、「絶縁層」ともいう。）3と、絶縁層3上に形成されたアノード電極（陽極）2bとを有する。アノード電極2bは、カソード電極2aよりも被処理基板4に近接して設けられている。

**【0032】**

本実施形態では、被処理基板4の面方向のうちの一方向（一面方向）に沿って、複数のアノード電極2bがストライプ状に設けられている。これにより、カソード電極2aのプラズマ放電面の領域と、アノード電極2bのプラズマ放電面の領域とが、同一平面において交互に繰り返して形成される。なお、プラズマ放電面については、後述する。

**【0033】**

カソード電極2aには、カソード電極2aを厚み方向に貫通するガス導入口6が設けられている。ガス供給部13から供給されたガスがガス滞留部7に一旦滞留した後、ガス導入口6を通って処理室5内に導入される。

**【0034】**

プラズマ放電発生部15は、アノード電極2bとカソード電極2aとの間に印加される電圧（電位差）に応じて放電（プラズマ）11を発生させる。プラズマ放電発生部15にガスを流すことによって、ガスが分解・解離してラジカルが生成される。図2中の12はラジカルの流れを示している。生成されたラジカルは、被処理基板4まで拡散し、基板ホルダ9に保持された基板4の表面に付着・堆積する。すなわち、基板4表面に膜が成長して薄膜が形成される。

**【0035】**

生成されたラジカルは、次々に薄膜表面に到達して薄膜の厚さが増していく。設定された膜厚になるまで電圧を印加し続けた後、カソード電極2aおよびアノード電極2bの間への電圧の印加（プラズマ放電発生部15への電力の供給）を停止する。このようにして、被処理基板4の表面にプラズマ処理が施される。その後、基板ホルダ9から被処理基板4を取り外し、処理室5外に取り出すと、薄膜が形成された薄膜形成基板が得られる。

**【0036】**

次に、本実施形態のプラズマCVD装置の動作およびプラズマCVD装置を用いた電子デバイスの製造方法を説明する。また、本実施形態のプラズマCVD装置を実際に作製し、その装置の運転結果を以下に示す。なお、以下に示す具体的な数値は、本発明の一実施例の場合を示しているにすぎないのであって、本発明を何ら限定するものではない。

**【0037】**

用いた材料ガスは、SiH<sub>4</sub>（200sccm）、H<sub>2</sub>（10slm）およびN<sub>2</sub>（20slm）である。ここで、「sccm」とは、0℃において毎分流れる立方センチメートル単位のガス流量である。また、「slm」とは毎分流れるリットル単位のガス流量である。材料ガスの導入は、図2に示すように、カソード電極2aに整列したガス導入口6から行った。電気的エネルギーの印加を行うために、周波数13.56MHzの高周波電源1を使用した。

**【0038】**

プラズマ放電発生部15の構造は次の通りである。図1に示すように、断面形

状が $5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の長方形で、長さ100cmのアルミニウム棒を多数用意する。また、大きさが $110\text{ cm} \times 110\text{ cm}$ で、厚みが3mmのアルミニウム板を用意する。アノード電極2bとなる多数のアルミニウム棒を互いに略平行になるように、カソード電極2aとなるアルミニウム板上に配置する。アルミニウム棒は、アルミニウム板と電気的に絶縁して設置する。具体的には、カソード電極2aとアノード電極2bとを離間させ、その空間に、絶縁物であるアルミナを介在させて、電極間絶縁部（絶縁層）3を形成する。電極間絶縁部3の高さ、言い換えればカソード電極2aとアノード電極2bとの距離は、10mmである。以下、カソード電極2a、アノード電極2bおよび電極間絶縁部3を有する基板を「電極基板」と呼ぶ。電極基板は、全体で $110\text{ cm} \times 110\text{ cm}$ の大きさであり、そのうちプラズマ放電発生部15は $100\text{ cm} \times 100\text{ cm}$ の大きさとなった。

#### 【0039】

アノード電極2bが伸びる方向に対して略直交する方向の断面において、アノード電極2bおよび電極間絶縁部3の幅d1は5mmであり、カソード電極2aの幅d2は10mmであり、電極間絶縁部3の高さd3は10mmであり、アノード電極2bおよび電極間絶縁部3の間隔は15mmピッチである。高周波電圧は、電極基板のアルミニウム板に印加する。アルミニウム板は、カソード電極2aとして働き、電極間絶縁部3によりアルミニウム板から絶縁されたアルミニウム棒を接地電位としアノード電極2bとした。

#### 【0040】

被処理基板4として、アノード電極2bから上方に20mm離れた位置に、厚み1.1mmのガラス基板を設置した。なお、基板ホルダ9の後ろ（被処理基板4の被処理面とは反対側）には、被処理基板4を加熱するためのヒータ（不図示）が設けられている。被処理基板4は、例えば温度が200°Cとなるように加熱される。

#### 【0041】

図1および図2に示す装置に対して、ガス圧力を200Paとし、高周波電力を7kWとして、基板温度を変化させて、塗化シリコン膜を成膜した。成膜した塗化シリコン膜の膜質の評価を行った。その結果を表1に示す。塗化シリコン膜の成膜速度は、0.4nm(4Å)/秒であり、膜内における膜厚の均一性は±3%であ

った。

#### 【0042】

一方、比較のために、図9および図10に示す装置についても、同様の運転試験を行った。図9および図10に示す装置は、以下の点を除いて、本実施形態の装置と同様である。図9および図10に示す装置は、平行平板型装置であり、カソード電極2aに高周波電力を印加して、対向するアノード電極2b上に設けられたガラス基板に成膜を行う。電極間距離は20mmである。

#### 【0043】

表1中の膜質のパラメータは、以下のように測定した。抵抗率は、膜の厚み方向に1mA/cmの電界印加時に流れるリーク電流を測定して算出した。抵抗率の単位はΩcmである。より詳しい測定方法を以下に述べる。成膜処理用のガラス基板上の端部に膜質測定用の導電性基板、例えばP型シリコシウェハ等の導電性基板を載せる。成膜処理用のガラス基板を導電性基板と一緒に成膜処理する。成膜後の膜上にアルミニウムやクロムやチタン等の金属薄膜を蒸着する。導電性基板と金属薄膜との間に電圧を500V程度まで印加し、流れる微小な電流を測定し、抵抗率を算出する。あるいは、金属薄膜の蒸着をせずに、水銀を膜面に接触させ、水銀を介して電圧を印加する方法を採ることもできる。

#### 【0044】

水素結合量は、フーリエ変換赤外スペクトル法により、シリコンと水素の結合量および窒素と水素の結合量から同定される。水素結合量の単位はcm<sup>-3</sup>である。酸素結合量は、フーリエ変換赤外スペクトル法による相対強度であり、シリコンと窒素の結合スペクトル強度に対する、シリコンと酸素の結合スペクトル強度の相対値である。水素結合量および酸素結合量について、より詳しい測定方法を以下に述べる。抵抗率の測定の場合と同様に、成膜処理用のガラス基板上の端部に膜質測定用の導電性基板、例えばP型シリコンウェハ等の導電性基板を載せる。成膜処理用のガラス基板を導電性基板と一緒に成膜処理する。赤外レーザー光を照射し、その干渉波形をフーリエ変換処理することで、膜による赤外光の吸収を波数スペクトルとして測定する。そして、水素結合に起因するピーク(2150cm<sup>-1</sup>付近と3350cm<sup>-1</sup>付近)と酸素結合に起因するピーク(1070cm<sup>-1</sup>付近)の強度から

、それぞれの結合量を求めることができる。窒素と水素の結合量、シリコンと窒素の結合スペクトル強度、シリコンと酸素の結合スペクトル強度は、例えば井村健著、「アモルファス薄膜の評価」53～55ページ（1989年、共立出版株式会社）の文献を参照して測定することができる。

#### 【0045】

水素結合量の他の測定方法として、サンプル加熱（数百度まで）時にガスクロマトグラフィー法を適用する方法および2次イオン質量分析法が挙げられる。2次イオン質量分析法によれば、測定分解能が数百 $\mu\text{m}$ となり、膜の深さ方向の分析も可能となるので、測定対象の膜がデバイスの構成膜となっているときにも分析可能となる。

#### 【0046】

表1に示すように、抵抗率に関して、本実施形態によれば、各温度帯で平行平板型装置よりも高絶縁性の膜が得られた。これは、本発明装置ではプラズマダメージのほとんどない成膜が可能となるので、高品質な成膜が可能となるのに対して、平行平板型装置では成膜面へのプラズマダメージが避けられず、良い膜質のものが得られないことによると考えられる。

#### 【0047】

本実施形態の場合は、水素結合量が各温度帯でほぼ一定値であるのに対し、平行平板型装置の場合は、被処理基板4の温度が100℃のときに水素結合量が大きく低下している。この原因としては、平行平板型装置の場合、水素分子の解離量が少ないことが考えられる。詳細には、被処理基板4の温度が高い場合には、膜表面を水素原子が拡散できるので、未結合手の水素終端が十分可能である。しかし、被処理基板4の温度が低い場合には、膜表面を水素原子が拡散できる距離が少なくなり、もともと量の少ない水素原子では未結合手の終端が十分に行えなくて、未結合手が膜内に残ってしまうためと考えられる。未結合手が膜内に存在すると、膜質が低くなるだけでなく、膜としての長期の安定性を保つことが困難である。

#### 【0048】

本実施形態のプラズマCVD装置によれば、水素分子の解離量が多いので、被

処理基板4の温度が低く、膜表面を水素原子が拡散できる距離が少なくとも、もともと量の多い水素原子により未結合手の終端が十分に行われていると考えられる。したがって、本実施形態のプラズマCVD装置により得られた電子デバイスは、絶縁膜内の水素結合量が従来のものに比して多い。例えば、表1に示すように、絶縁膜内の水素結合量が $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以上の電子デバイスが得られる。

## 【0049】

【表1】

	実施形態1			平行平板型装置		
	300°C	200°C	100°C	300°C	200°C	100°C
被処理基板温度	$300^{\circ}\text{C}$	$200^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C}$	$3.3 \times 10^{12}$	$1.7 \times 10^{13}$	$3.6 \times 10^{11}$
抵抗率 ( $\Omega \text{ cm}$ )	$1.2 \times 10^{13}$	$6.2 \times 10^{13}$	$1.0 \times 10^{14}$	$4.6 \times 10^{21}$	$5.5 \times 10^{21}$	$2.1 \times 10^{20}$
水素結合量 ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.0 \times 10^{22}$	$7.0 \times 10^{21}$	$1.0 \times 10^{22}$	0	0	0
酸素結合量 (初期)	0	0	0	0.1	0.1	0.4
酸素結合量 (1ヶ月後)	0	0	0	0.1	0.1	0.4

## 【0050】

酸素結合に関しては、本実施形態および平行平板型装置のいずれの場合も、製造初期では観測されず、酸素結合量は0である。しかし、大気放置後1ヶ月の測定では、平行平板型装置の場合に、酸素結合が観測されている。その結合量は膜質の劣化に伴い多くなる。一方、本実施形態では、1ヶ月後の測定においても酸素結合は観測されない。したがって、本実施形態のプラズマCVD装置によれば、優れた保護膜性を有する透明絶縁膜を得ることができる。このような絶縁膜が外層（最も外側の層をいう。以下、同じ。）として形成されている電子デバイスは、長期の安定性を保つことができる。

## 【0051】

成膜後の反応室内の状態を観察すると、平行平板型装置の被処理基板4の温度

が100 °Cの場合には、多くの生成物であるパウダーが観測された。このパウダーは、シランの重合体であると考えられる。パウダーが発生すると、パウダーが成膜中に取り込まれて、膜質を劣化させることが知られている。本実施形態では、各温度帯においてパウダーがほとんど見られなかった。この観点からも、本実施形態の装置は、優れた装置性能を示している。

#### 【0052】

本実施形態のプラズマCVD装置は、カソード電極2aおよびアノード電極2bの各電極面のうち被処理基板4の法線方向から視認できる面（部分）のみがプラズマ放電面として機能する。言い換えれば、カソード電極2aもアノード電極2bもその全プラズマ放電面が被処理基板4側から視認できる構造である。ここで、プラズマ放電面とは、電極2a, 2bに使用している部材の表面という意味ではなく、プラズマ部と荷電粒子（電荷）を取り扱っている、実質的に放電電極として働いている表面のことである。

#### 【0053】

具体的には、アノード電極2bのカソード電極2a側の面およびアノード電極2bの形成領域と重畠する領域におけるカソード電極2aの面は、被処理基板4の法線方向から視認できない面である。アノード電極2bのカソード電極2a側の面とアノード電極2bの形成領域と重畠する領域におけるカソード電極2aの面との間には、電極間絶縁部3が存在するので、アノード電極2bのカソード電極2a側の面およびアノード電極2bの形成領域と重畠する領域におけるカソード電極2aの面は、いずれもプラズマ放電面として機能しない。

#### 【0054】

両電極2a, 2b間に電極間絶縁部3が存在しない場合、アノード電極2bのカソード電極2a側の面およびアノード電極2bの形成領域と重畠する領域におけるカソード電極2aの面もプラズマ放電面として機能する。その状態でカソード電極2aに高周波電力を印加した場合、主な放電はカソード電極2a表面とアノード電極2bのカソード電極2a側面との間で発生する。しかしながら、その空間内で発生するプラズマで材料ガスが解離されても、解離されたラジカルの多くは、アノード電極2bのカソード電極2a側面に膜として付着してしまう。したがって、意図していた程

に成膜速度を上げることができなくなるので、装置としてのスループットに限界が生じる。図1および図2に示す本実施形態のプラズマCVD装置によれば、プラズマ放電面として機能する全電極表面が被処理基板4側から視認できる構造であるので、言い換えればカソード電極2aのプラズマ放電面およびアノード電極2bのプラズマ放電面が対向していないので、解離されたラジカルの大半を有効に被処理基板4へと導くことが可能である。

#### 【0055】

図1および図2に示すように、プラズマ放電面として機能する全電極表面が被処理基板4側から視認できる構造をとることのもう一つの利点は、設定可能圧力の幅が広くなることである。図9および図10に示す平行平板型装置の場合は、電極間の距離が構造上決定されているので、電極間の距離が放電経路の長さそのものとなり、プラズマの発生しやすい材料ガス圧力がある一定範囲に定まってしまう。これは、放電工学でよく知られたパッシエンの法則に支配されているからである。パッシエンの法則とは、放電を開始できる空間電界強度が材料ガス圧力と放電経路の長さとの積で決定され、その積の値がある値のところでは放電を開始できる空間電界強度の極小値をとり、その前後では放電を開始できる空間電界強度が上昇するという法則である。

#### 【0056】

一方、図1および図2に示す構造をとると、両電極2a, 2b の電極面が向かい合っていないので、その間で発生する放電の経路は、図3および図4に示すように、材料ガス圧力の高低により短くなったり、あるいは長くなったり変化する。図3および図4中の11bは、放電の典型的経路を示している。図3の場合は、材料ガス圧力が比較的高い場合であり、放電経路は短くなる。図4の場合は、材料ガス圧力が比較的低い場合であり、放電経路は長くなる。

#### 【0057】

また、両電極2a, 2b が同一平面上にないことによる利点もある。具体的には、両電極2a, 2b が略同一平面上にある場合（例えば、特許文献3～5参照）に比べて、概ね電極間絶縁部3の高さ分だけ放電経路が長くなるので、ガスの解離効率が増す。さらに、電極間絶縁部3の高さを調整することによって、放電経路の距

離を調整することができるので、材料ガス圧力の調整の自由度が高くなる利点もある。このように放電経路の長さが変化することで、プラズマが発生しやすい材料ガスの圧力範囲が広くなる。

#### 【0058】

ガス導入口6が設けられる位置としては、図1および図2に示すように、カソード電極2a側が好ましい。本実施形態の装置では、カソード電極2aがアノード電極2bよりも被処理基板4から離れている。したがって、カソード電極2a側からガスを導入することで、基板4へ向かってスムーズなガス流れ14が実現する。また、カソード電極2aとアノード電極2bとの間にプラズマ領域があり、材料ガスがプラズマ放電の放電経路に沿って流れる。これにより、材料ガスがプラズマ中を流れる距離が長くなることで、ガスの解離を促進することができる。

#### 【0059】

カソード電極2aのプラズマ放電面の面積は、アノード電極2bのプラズマ放電面の面積よりも大きいことが望ましい。それは以下の理由による。カソードシース部に比べてアノードシース部は、平行平板型装置では電界が小さい。これは、両電極2a, 2b の面積がほぼ等しくても、周辺の壁などもアノード電極2bと同じ接地電位にあるので、実質的には接地電位部の合計面積がカソード電極2aの面積よりも大きいことによる。そこで、カソード電極2aのプラズマ放電面の面積をアノード電極2bのプラズマ放電面の面積よりも大きくすることにより、アノードシース部の電界をより大きくすることができます。このような状態では、カソードシース部のみならずアノードシース部でもガスの解離が促進されるので、全体としてのガスの解離量がさらに増加する。

#### 【0060】

本実施形態では、隣接するアノード電極2b間の繰り返し距離、言い換えればアノード電極2bのピッチは15mmであるのに対し、アノード電極2bと被処理基板4の表面との距離は20mmである。この場合、膜厚分布は±3%以内となる。しかし、アノード電極2bと被処理基板4の表面との距離を14mmに変更すると、言い換えればアノード電極2bのピッチよりも短くすると、膜厚分布が±8%となり、電極2a, 2b のパターンに依存して、波状の膜厚分布となってしまう。図1および図2に

示すように、アノード電極2bがストライプ状のパターンを有しているので、そのパターンが成膜パターンとして転写されないことが重要である。そのためには、アノード電極2bと被処理基板4の表面との距離は、アノード電極2bの繰り返し距離以上であることが望ましい。

### 【0061】

本実施形態の装置では、図5(a)に示すように、複数の棒状アノード電極2bのそれぞれが、端部において配線8を介して高周波電源1に接続されているが、本発明の装置は、これに限定されるものではない。例えば、図5(b)に示すように、複数の棒状アノード電極2bの一方端部を同じ材質の棒で接続し、その接続した棒に電源1からの配線8を接続してもよい。あるいは、図5(c)に示すように、複数の棒状アノード電極2bの両端部を同じ材質の棒で接続し、その接続した棒に電源1からの配線8を接続してもよい。

### 【0062】

被処理基板4を保持する処理基板ホルダ9は、図1では被処理基板4の端部を保持しているだけであり、したがって被処理基板4は浮遊電位にある。一方で、例えば基板温度を面内で均一とするために、被処理基板4の背後に導体板を接して設置することがある。この場合、導体板は浮遊電位でもよいし、または接地電位でもよい。被処理基板4の電位を特に考慮しなくて良い理由は、プラズマ11が被処理基板4から離れて存在するので、電荷的に中性なラジカルのみが被処理基板4に飛散するからである。基板表面に対してある程度のイオン衝撃を必要とするような成膜プロセスの場合は、被処理基板4の背後に、導体板を設置して積極的にその電位を制御することも可能である。その場合は、被処理基板4背後の導体板の電位によって、離れた位置にあるプラズマ11からイオン束を引き出し、被処理基板4の表面にイオンを照射することとなる。

### 【0063】

本実施形態では、被処理基板4としてガラス基板を用いたが、扱える被処理基板4の種類としては、ガラス基板に限定されるものではない。既に述べたように、基板温度100℃でも良質の成膜が行われるので、有機材料から形成された基板を用いることができる。例えば、ガラス転移点が200℃前後であるプラスチック

基板等の樹脂系の基板等を用いることができる。本発明の装置によれば、樹脂系の基板等に塗化シリコン膜やアモルファスシリコン膜を成膜し、TFTデバイスの作製を行うことも可能となる。

#### 【0064】

本実施形態では、使用する高周波電源1の周波数として、13.56MHzを用いたが、高周波電源1の周波数はこれに限定されるものではない。本実施形態の装置では、基板4表面にはプラズマ11がほとんど存在しないので、13.56MHz以下の低周波で通常は問題とされる、プラズマダメージの増加という悪影響がない。したがって、13.56MHz以下の低周波数も使用可能である。但し、下限周波数としては100KHzが適当である。これは、両電極2a, 2b間にイオンが捕捉されて、イオン密度が高まる効果の限界が100KHzであることによる。

#### 【0065】

また、13.56MHz以上のVHF(Very High Frequency)帯と通常呼ばれる高周波にも適用可能である。平行平板型装置の場合、周波数が高くなり、自由空間波長が短くなるにつれて、大型装置にて定在波が発生することが問題となる。より詳細に説明する。高周波はプラズマ中（詳しくはプラズマ最表面部）に分布をもって存在する。したがって、プラズマの大きさが定在波の存在しうる大きさ程度、例えば $1/2$ 波長、周波数100MHzの場合では約1.5mになると、定在波が発生して高周波強度が不均一になる。これにより、高周波強度が強いところの成膜膜厚が厚くなり、高周波強度が弱いところの成膜膜厚が薄くなるという不具合が生じる。

#### 【0066】

本発明によれば、プラズマ部は個々に小さく独立した形態であり、原理的に定在波は発生しない。より詳細に説明する。本発明の場合、電極パターンに応じた小さなプラズマ、例えばカソード電極2aの法線方向数cm以下のプラズマが多数発生する。図2、図3および図4では、隣り合っているプラズマ部が互いに接しているように見えるが、実際はアノード電極2b上で分断されている。これにより、隣接するプラズマの隙間の部分で高周波の伝播が分断され、結果として定在波が発生しない。したがって、大型のプラズマCVD装置にも、VHF帯高周波が導

入可能となる。但し、上限周波数としては、300MHzが適当である。300MHzは、両電極2a, 2b 間に電子が捕捉され電子密度が高まる効果が飽和する周波数であるので、それ以上に周波数を上げても電子捕捉の効果は変わらず、逆に高周波電力投入が困難となるからである。

### 【0067】

#### (実施形態2)

図6は、本発明による実施形態2のプラズマCVD装置を模式的に示す斜視図であり、図7は、実施形態2のプラズマCVD装置を模式的に示す断面図である。図6および図7を参照しながら、実施形態2のプラズマCVD装置を説明する。なお、以下の説明では、実施形態1のプラズマCVD装置と実質的に同じ機能を有する構成要素を同じ参照符号で示し、その説明を省略する。

### 【0068】

本実施形態のプラズマCVD装置は、カソード電極2aのプラズマ放電面が凹面状である点が、カソード電極2aのプラズマ放電面が平板状である実施形態1のプラズマCVD装置と異なる。本実施形態では、アノード電極2bとして、断面形状が長方形であり、長さ100cm のアルミニウム棒を多数用意する。カソード電極2aとして、大きさが110 cm×110 cmで厚みが3mmのアルミニウム板を用意する。また、断面形状が直角三角形で長さ100 cmのアルミニウム棒を多数用意する。断面三角形のアルミニウム棒の垂直面が隣接する断面三角形のアルミニウム棒の垂直面に対向するように、かつそれぞれのアルミニウム棒が互いに略平行に延びるように、断面三角形のアルミニウム棒をアルミニウム板の表面に固定する。

### 【0069】

隣接する断面三角形アルミニウム棒の垂直面で挟まれた空間には、絶縁物であるアルミナが充填されている。これにより、電極間絶縁部3が断面三角形のアルミニウム棒に挟まれて形成される。電極間絶縁部3上には、断面長方形のアルミニウム棒が配置される。これにより、アノード電極2b用の断面長方形のアルミニウム棒は、カソード電極2aとなるアルミニウム板および断面三角形のアルミニウム棒から電気的に絶縁される。

### 【0070】

アノード電極2bが延びる方向に対して略直交する方向の断面において、アノード電極2bおよび電極間絶縁部3の幅d1は5mmであり、カソード電極2aの幅d2は10mmであり、電極間絶縁部3の高さd3は10mmであり、アノード電極2bおよび電極間絶縁部3の間隔は15mmピッチである。また、カソード電極2aの端部からアノード電極2bまでの高さd4は5mmであり、カソード電極2aの断面三角形部分の底部は幅d5が3mmである。

#### 【0071】

高周波電圧は、電極基板のアルミニウム板部分に印加する。これにより、アルミニウム板と断面三角形のアルミニウム棒とがカソード電極2aとして働き、これらと電極間絶縁部3で絶縁されたアルミニウム棒を接地電位とし、アノード電極2bとした。

#### 【0072】

本実施形態の装置を用いて、窒化シリコン膜を作製したところ、成膜速度は0.6nm(6Å)/秒であり、膜厚の膜内均一性は±3%であった。実施形態1の場合と比較して、成膜速度が上昇した理由は、以下のように説明できる。

#### 【0073】

実施形態1の場合は、両電極2a, 2b間を絶縁するための電極間絶縁部3の表面がカソード電極2a面に対して垂直になっているので、カソード電極2a表面で発生したプラズマ粒子やラジカル粒子が電極間絶縁部3に衝突して消滅し易い。一方、本実施形態の場合は、断面三角形のアルミニウム棒が存在することによって、電極間絶縁部3の表面とカソード電極2aの傾斜面とがなす角度を鈍角に、好ましくはほぼ180℃にすることができる。したがって、カソード電極2a表面で発生したプラズマ粒子やラジカル粒子が電極間絶縁部3に衝突して消滅する確率を低くすることができる。また、カソード電極2aのプラズマ放電面の断面形状が凹状であるので、ホローカソード効果も生じる。したがって、カソード電極2aのプラズマ放電面を凹面状とすることで、膜質など他の性能を保ったまま、装置としてのスループットを改善することができる。

#### 【0074】

実施形態1および2では、本発明のプラズマプロセス装置をプラズマCVD装置

に適用した場合について説明したが、本発明のプラズマプロセス装置は、プラズマCVD 装置に限定されるものではない。本発明は、プラズマを用いて薄膜の形成・加工等のプラズマ処理を施すプラズマプロセス装置全般に用いることができ、例えば、ドライエッチング装置やアッシャー装置にも好適に用いることができる。

#### 【0075】

例えば、ドライエッチング装置に適用する場合は、処理室5内に導入するガスとして、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{O}_2$  等のエッチングガスを用いる。一般に、ドライエッチング装置では、プラズマ放電により生成されるラジカルだけでなく、被処理基板の被処理面へのイオン衝撃をエッチング動作に利用することもある。例えば、被処理基板4の背面にイオン衝撃制御用の電極を別途取り付け、この電極を電源に接続して所定の電位を与えることによって、イオン衝撃の制御が可能となる。

#### 【0076】

本発明の装置を用いることで、ガスが効率よく解離されてエッチング速度が上昇し、解離用のプラズマ部とは別にイオン衝撃を調整できるので、その制御性が向上する。

#### 【0077】

実施形態1および2においては、アノード電極2bがカソード電極2aよりも被処理基板4に近接している場合について説明したが、カソード電極2aがアノード電極2bよりも被処理基板4に近接していても良い。また、アノード電極2bとカソード電極2aとの間における電位の高低関係が経時的に逆転しても良い。

#### 【0078】

実施形態1および2においては、ガス導入口6がカソード電極2a側に設けられる場合について説明したが、ガス導入口6の形成位置はこれに限定されない。例えば、プラズマ放電発生部15と被処理基板4との間に位置するように、ガス導入口6を設けても良い。この場合、ガスは被処理基板4の面方向に沿って、ガス導入口6から処理室5内に導入される。

#### 【0079】

## (実施形態 3)

実施形態 1 または 2 のプラズマCVD 装置を用いて作製される電子デバイスとして、実際に作製した有機エレクトロルミネッセンス素子を以下に示す。図 8 は、有機エレクトロルミネッセンス素子を模式的に示す断面図である。

## 【0080】

図 8 に示す有機エレクトロルミネッセンス（以下、EL という。）素子は、アルミニウムからなる陽極 26、有機正孔輸送層 25、有機発光層 24、カルシウムからなる陰極 23、酸化インジウムスズからなる透明電極 22 が被処理基板 4 上に順次積層された構造を有する。有機正孔輸送層 25 としては、ジアミン誘導体 (1,1'-bis(4-di-p-tolylamino-phenyl)cyclohexane; TPD) を用い、有機発光層 24 としては、8-キノリノールアルミニウム錯体 (tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III); Alq3) を用いて、それぞれ真空蒸着法にて成膜した。

## 【0081】

本実施形態の有機 EL 素子は、外層に保護膜としての透明絶縁膜 21 を有する。透明絶縁膜 21 として塗化シリコン膜（膜厚500nm (5000 Å)）を成膜して、電子デバイスを完成させた。以下、この電子デバイスをデバイス a という。なお、塗化シリコン膜の成膜条件は、被処理基板 4 の温度が80°Cであり、その他の条件は実施形態 1 および 2 にて説明した通りである。

## 【0082】

比較例 1 として、図 9 および図 10 に示す平行平板型装置を用いて、同条件下で塗化シリコン膜を成膜した。この塗化シリコン膜を保護膜として有する電子デバイスをデバイス b という。また、比較例 2 として、保護膜を成膜せず、その代わりにカバー用のくぼんだガラス基板を上部にかぶせて窒素雰囲気にて封止した電子デバイスを作製した。この電子デバイスをデバイス c という。なお、デバイス c の構造が、従来から一般に用いられている。

## 【0083】

結果として、デバイス a とデバイス c では、どちらの構造においても初期・長期の発光特性には差がなかった。したがって、本発明により、カバー用ガラスを使用せずに、カバー用ガラスと同等に良好な保護膜を備えた電子デバイスが実現

できた。このことは、本発明の電子デバイスが、カバー用ガラス基板を用いる従来の電子デバイスよりも、スループットが高いことを意味する。

#### 【0084】

一方、デバイスbでは、動作試験中に発光部に数々の発光しない黒点が発生し、不良動作を示した。これは、平行平板型装置により作製した塗化シリコン膜が保護膜として不適切であり、大気中の酸素を透過させてしまったものと考えられる。

#### 【0085】

本実施形態では、有機膜を含むデバイスを示した。有機膜は100℃以上の熱プロセスにより膜特性が劣化するので、その近辺の温度で成膜した場合でも良好な膜質を有する保護膜を成膜することが望まれる。本発明のプラズマプロセス装置によれば、実施形態1で示したように、被処理基板4の温度が100℃近辺であっても、高品質な保護膜を成膜することができるので、本発明の装置を使用することにより、その優位性が發揮される。

#### 【0086】

保護膜としては、被処理基板4の温度が低温でも良好な膜質を維持しやすい塗化シリコン膜あるいは塗化酸化シリコン膜等の窒素を含有する膜が有効である。窒素を含有する膜では、もし膜構造が疎であるために保護膜性が劣る場合、膜内のシリコンと窒素と水素の結合が大気中の水分によりシリコンと酸素の結合に置き換わる。したがって、窒素を含有する保護膜は、フーリエ変換赤外スペクトル法等によって、膜質のチェックが可能であるという利点がある。特に、生産工程中でも簡単に監視できるので、スループットが高いという利点がある。

#### 【0087】

本実施形態では、有機膜を含むデバイスを示したが、他のデバイス、例えば太陽電池やGaAs系電子デバイスなどの有機膜を含まない電子デバイスに対しても、同様の膜が保護膜として使用可能である。

#### 【0088】

本実施形態の電子デバイスでは、実施形態1または2の装置を用いて、保護膜としての透明絶縁膜21が成膜されている。しかし、本発明の電子デバイスは、

本発明のプラズマプロセス装置や本発明の製造方法を用いて製造されたデバイスに限定されない。絶縁基板上にシリコンと窒素を含んだ絶縁膜が成膜された電子デバイスであって、絶縁膜内の水素結合量が  $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以上であれば、本発明以外の装置や製造方法を用いて得られたデバイスも本発明の電子デバイスに包含される。

#### 【0089】

また、デバイスの使用中に、外層として形成されている絶縁膜の膜内に酸素結合を実質的に生じない電子デバイスであれば、絶縁膜の成膜装置や成膜方法を問わず、本発明の電子デバイスに包含される。

#### 【0090】

本発明のプラズマプロセス装置によれば、被処理基板への成膜・加工を高品質かつ高いガス解離効率で行うことができる。例えば、アクティブ駆動型の液晶ディスプレイを作製するためには、アモルファスシリコン膜・窒化シリコン膜等を用いたTFT部を形成する必要がある。プラズマCVD装置を用いて製造する場合、その製造工程でのプラズマダメージがなく、かつ高いガス解離効率で実現することで、今まで実現できなかったパラメータ領域（例えば、基板温度が100 °C前後の条件）で成膜を行うことができる。これにより、これまで使用が困難であった樹脂系の基板等へのTFT作製が可能となる。

#### 【0091】

あるいは、液晶ディスプレイ以外の分野では、アモルファスシリコン太陽電池の光変換層として、アモルファスシリコンが同じくプラズマCVD法により成膜されている。本発明のプラズマプロセス装置は、アモルファスシリコン太陽電池の分野においても同様の効果がある。

#### 【0092】

さらに、有機エレクトロルミネッセンス素子・多結晶シリコン太陽電池・ガリウム砒素系の電子デバイス等においては、外層の保護膜となる透明絶縁膜を成膜する装置として利用できる。特に有機エレクトロルミネッセンス素子の保護膜としては、100 °C以下のプロセス温度が必須である。本発明の装置によれば、このような温度領域でも高品質な成膜が行える。また、多結晶シリコン太陽電池に対

しては、より低いプロセス温度でこれまでと同様の保護膜を実現することができる。これにより、装置の安定動作や装置メンテナンスの容易性が確保できる。

#### 【0093】

アクティブ駆動型の液晶ディスプレイを作製する工程において、薄膜のパターン形成をドライエッチングで行う場合に、本発明のプラズマプロセス装置を用いることで、パラメータの高い制御性だけでなく、高いガス解離効率を実現することができる。また、アッシャー装置に適用することでも、パラメータの高い制御性だけでなく、高いガス解離効率を実現できる。両者において、高いガス解離効率を実現することで、装置の処理能力の上昇が期待できる。

#### 【0094】

本発明によれば、高品質な保護膜を外層に有する電子デバイスを実現できる。特に、有機膜を持った有機エレクトロルミネッセンス素子等に本発明を適用すると、100 °C以下のプロセス温度で高品質な保護膜を形成することができる。したがって、有機膜の本来の特性を維持することができる。また、素子の上部をカバー用ガラス基板で覆う必要がないので、デバイスを生産効率よく作製することができる。これにより、さらに軽量・薄型の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイが実現できる。

#### 【0095】

##### 【発明の効果】

本発明のプラズマプロセス装置によれば、低い被処理基板温度においても、高品質膜を実現し、高いガス解離効率にて成膜することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

###### 【図1】

実施形態1のプラズマCVD装置を模式的に示す斜視図である。

###### 【図2】

実施形態1のプラズマCVD装置を模式的に示す断面図である。

###### 【図3】

材料ガス圧力が比較的高い場合における放電経路を示す図である。

###### 【図4】

材料ガス圧力が比較的低い場合における放電経路を示す図である。

【図5】

高周波電源とアノード電極2bとの接続を模式的に示す平面図である。

【図6】

実施形態2のプラズマCVD装置を模式的に示す斜視図である。

【図7】

実施形態2のプラズマCVD装置を模式的に示す断面図である。

【図8】

有機エレクトロルミネッセンス素子を模式的に示す断面図である。

【図9】

従来のプラズマCVD装置の概略図である。

【図10】

従来のプラズマCVD装置を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 高周波電源
- 2 a カソード電極
- 2 b アノード電極
- 3 電極間絶縁部（絶縁層）
- 4 被処理基板
- 5 処理室（真空容器）
- 6 ガス導入口
- 7 ガス滞留部
- 8 配線
- 9 処理基板ホルダ
- 1 1 放電（プラズマ）
- 1 1 b 放電の典型的経路
- 1 2 ラジカル流れ
- 1 3 ガス供給部
- 1 4 ガス流れ

15 プラズマ放電発生部

21 透明絶縁膜

22 透明電極

23 陰極

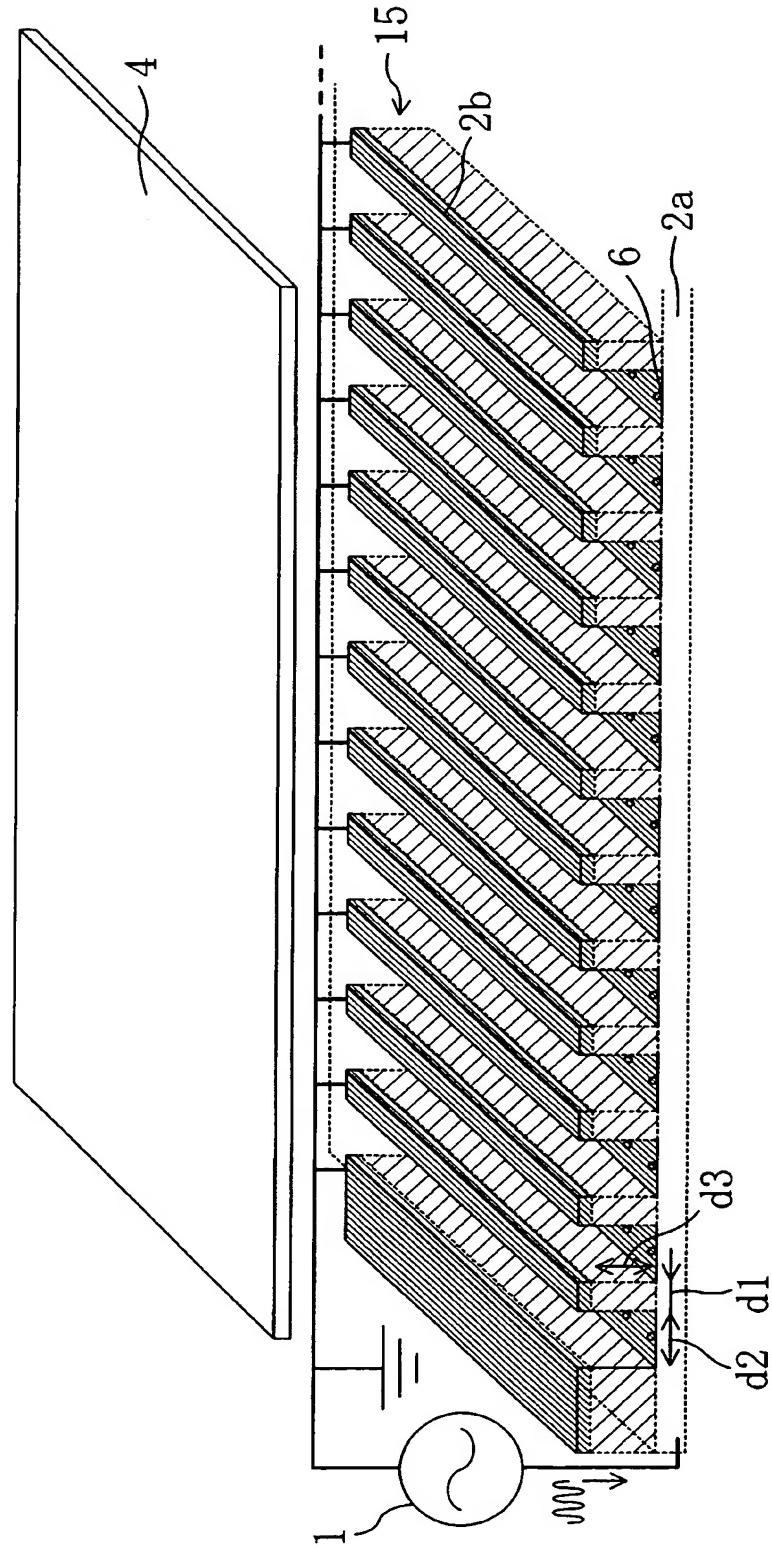
24 有機発光層

25 有機正孔輸送層

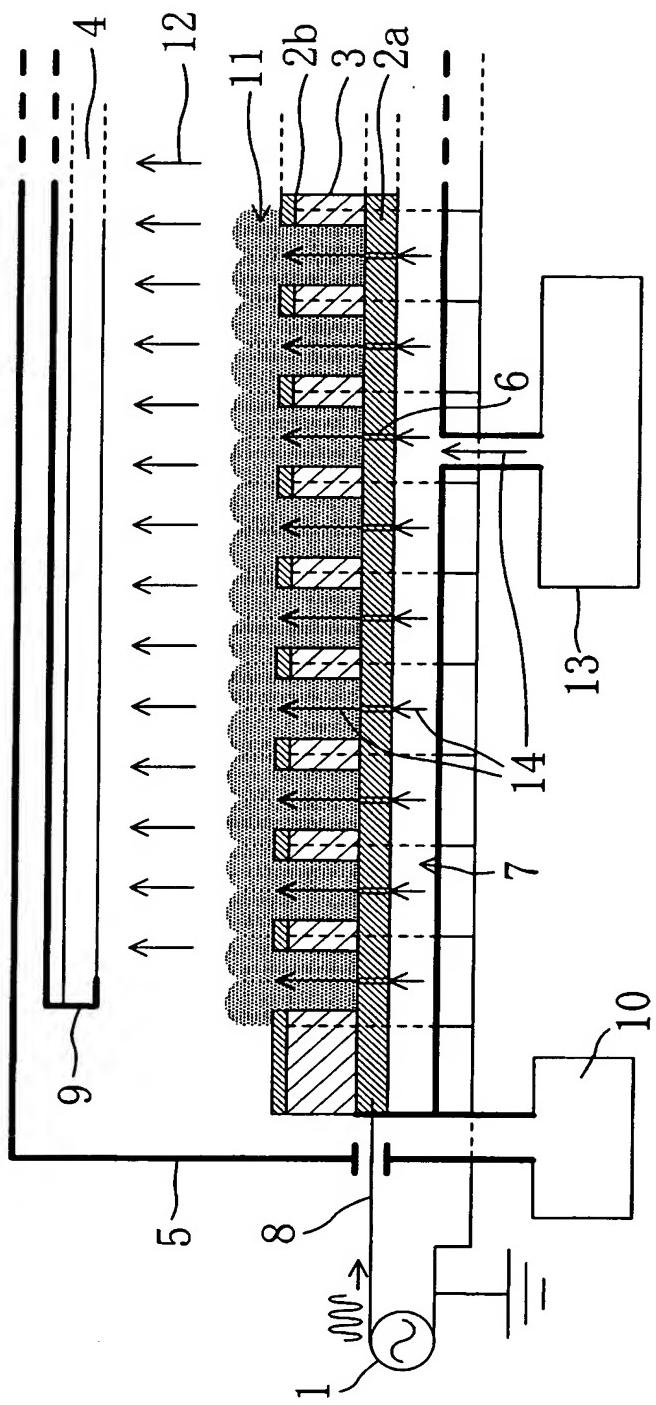
26 陽極

【書類名】 図面

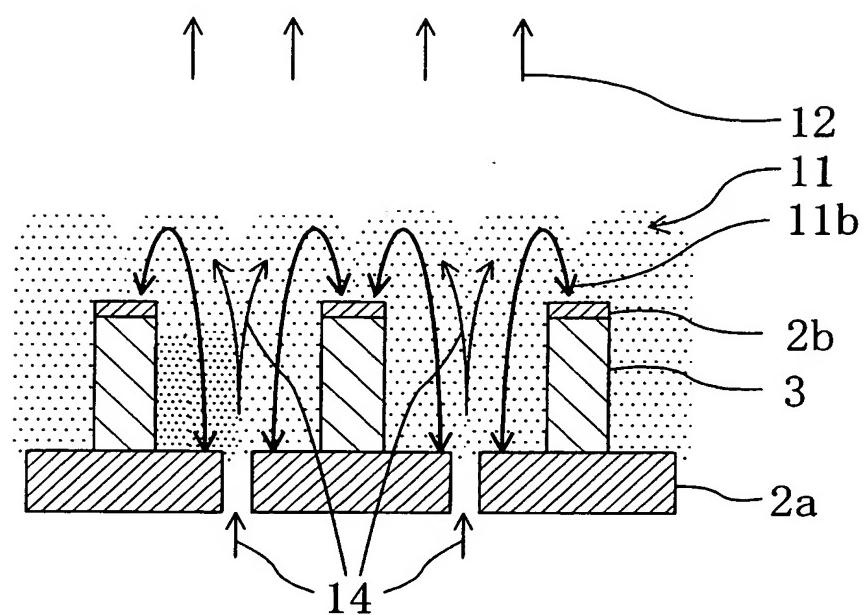
【図 1】



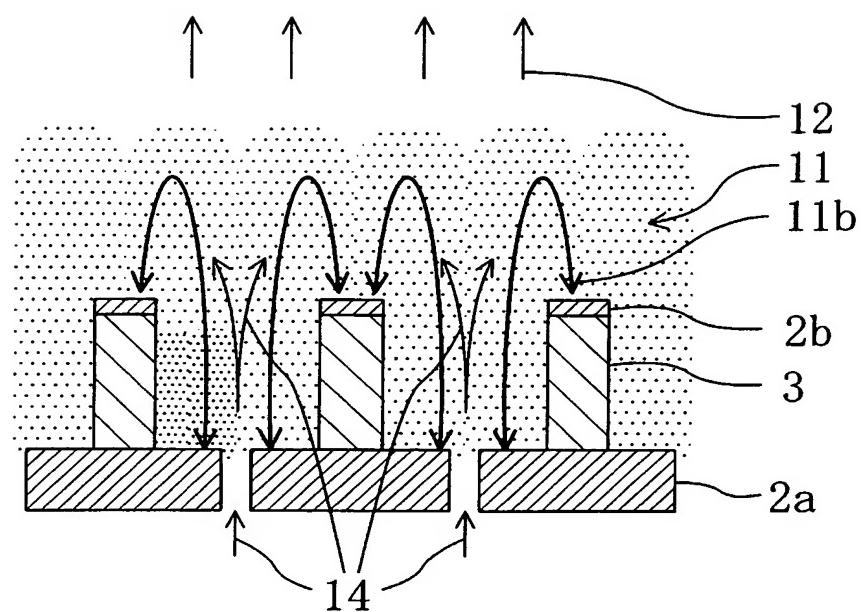
【図2】



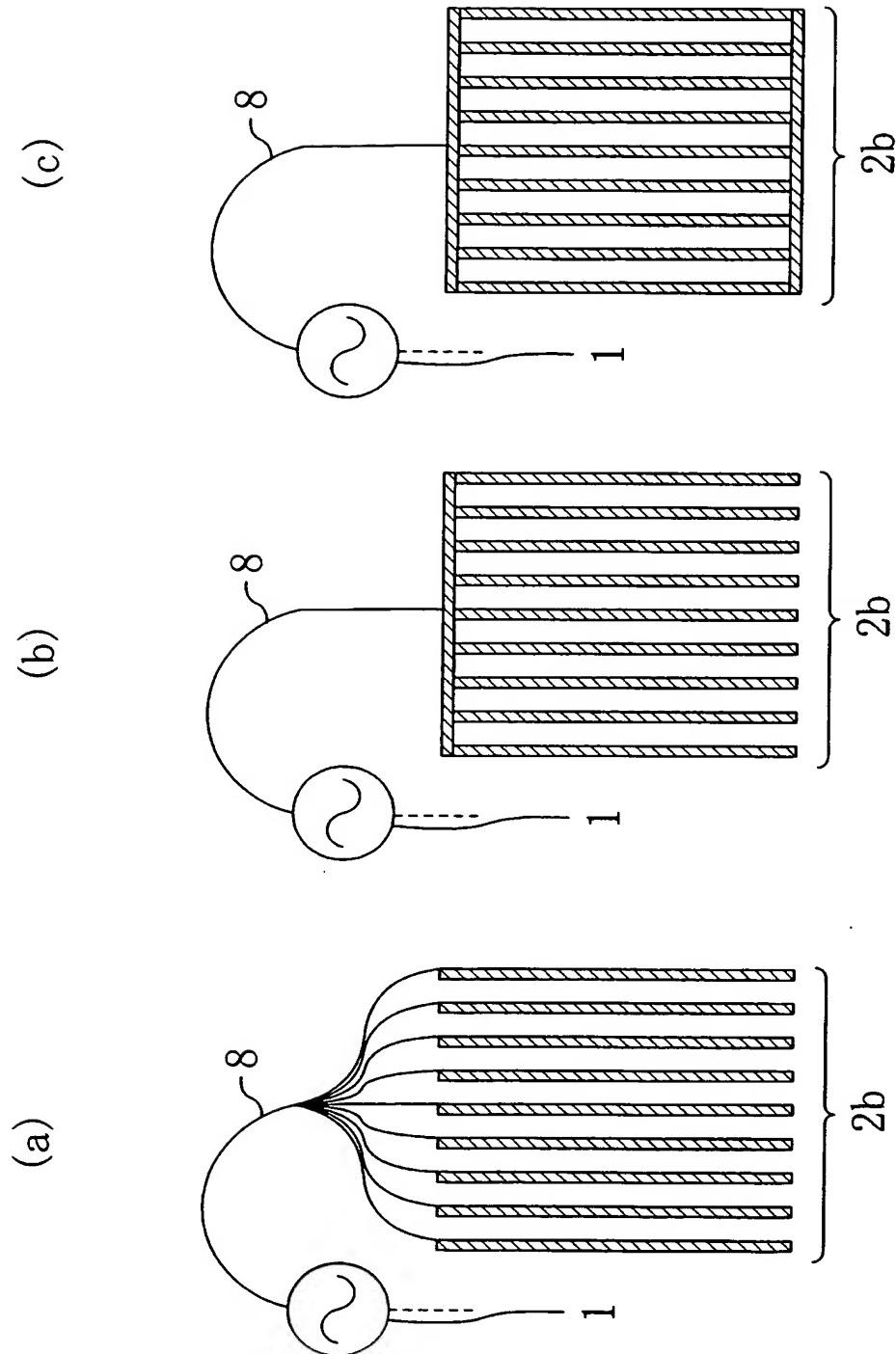
【図3】



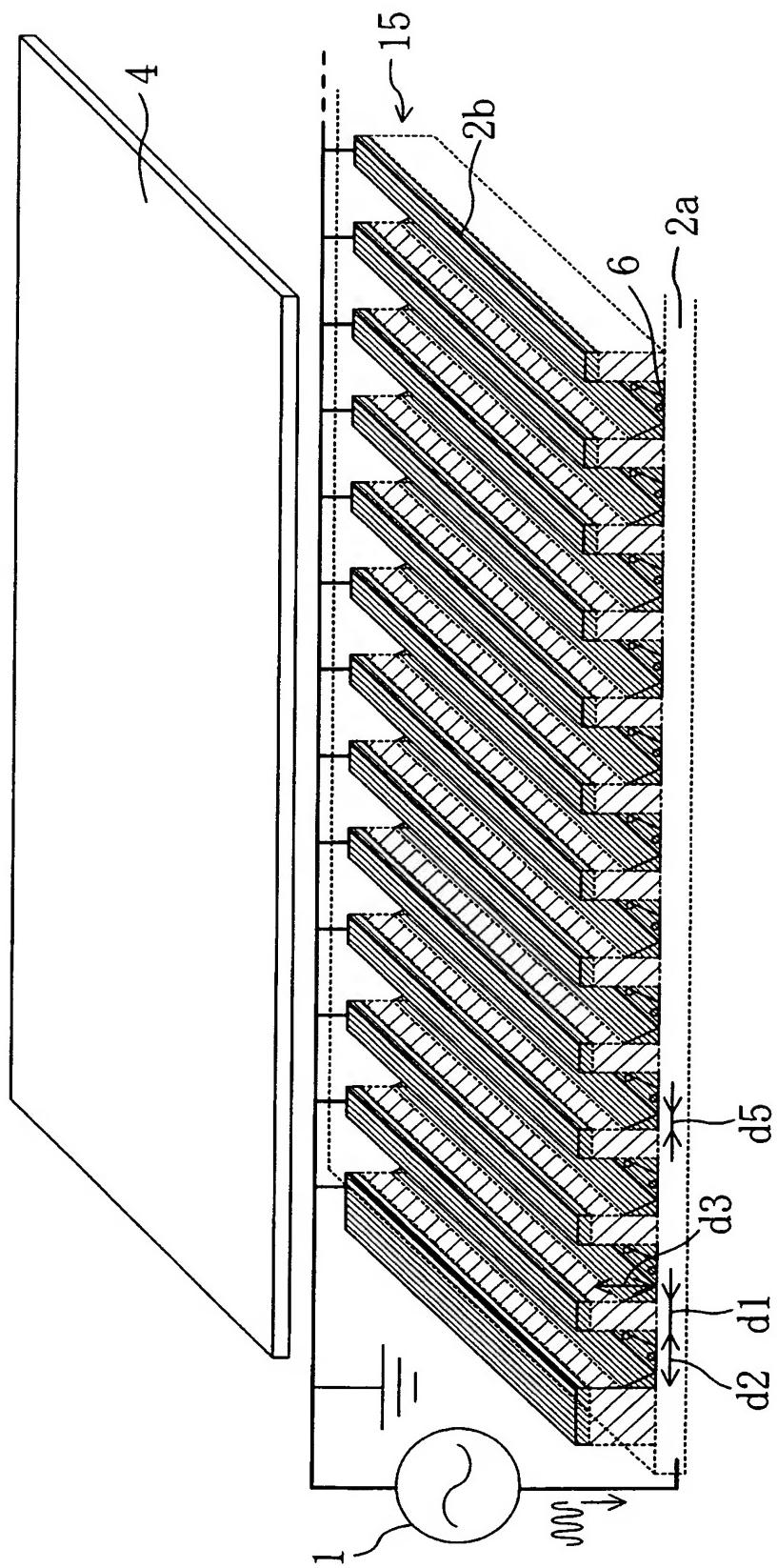
【図4】



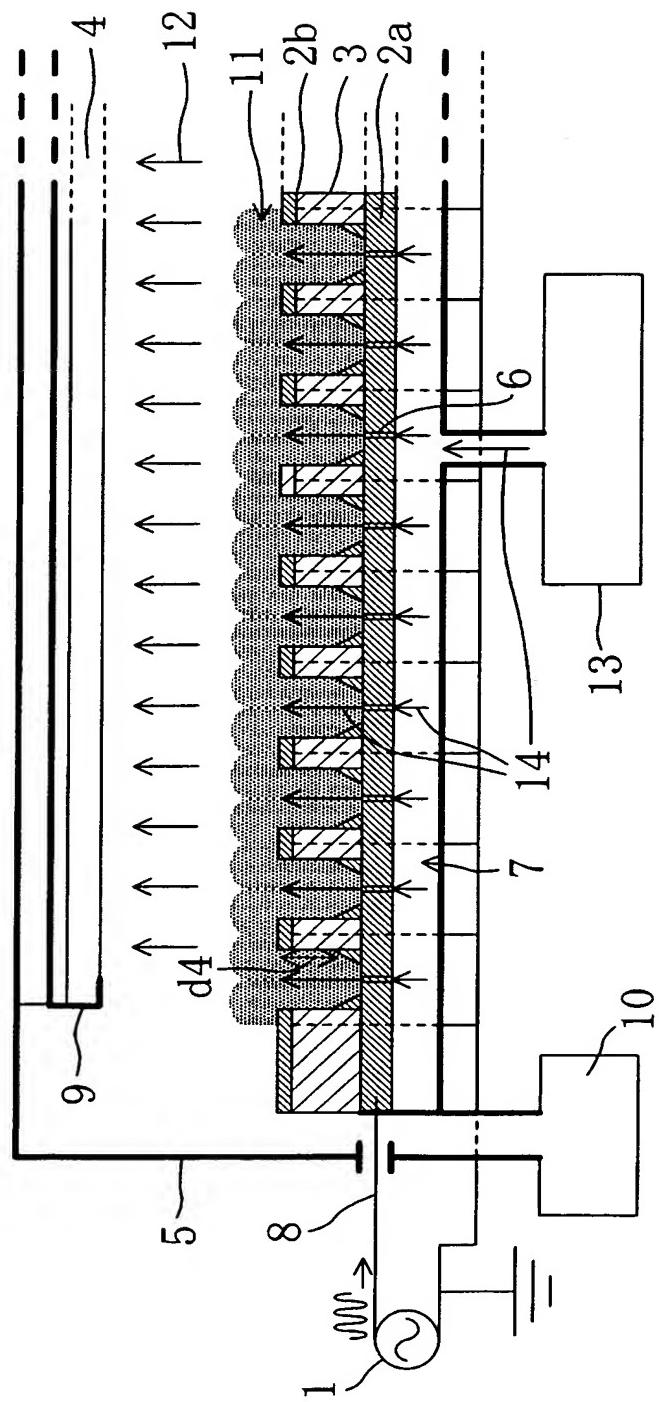
【図 5】



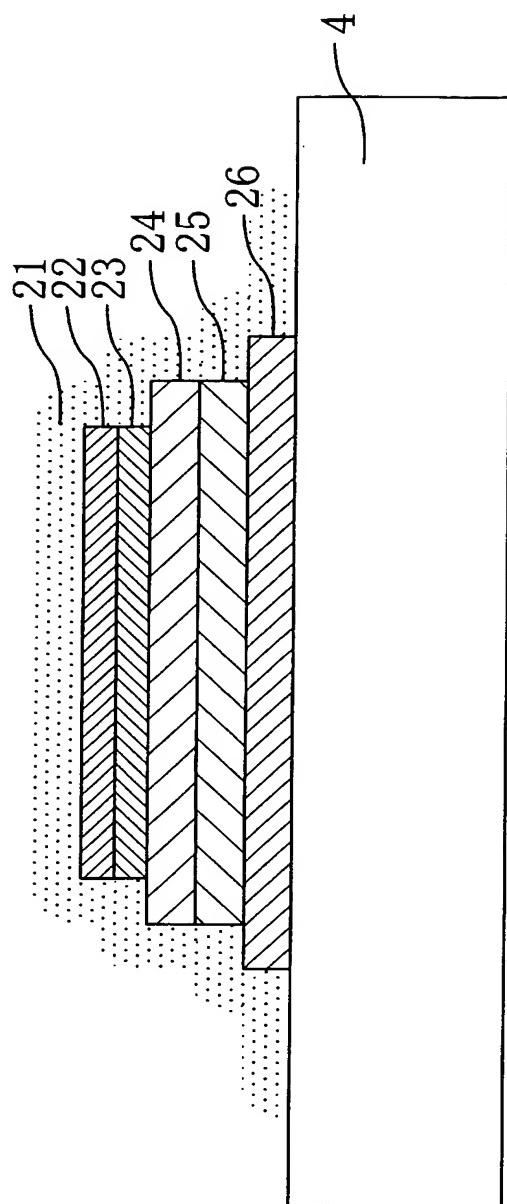
【図6】



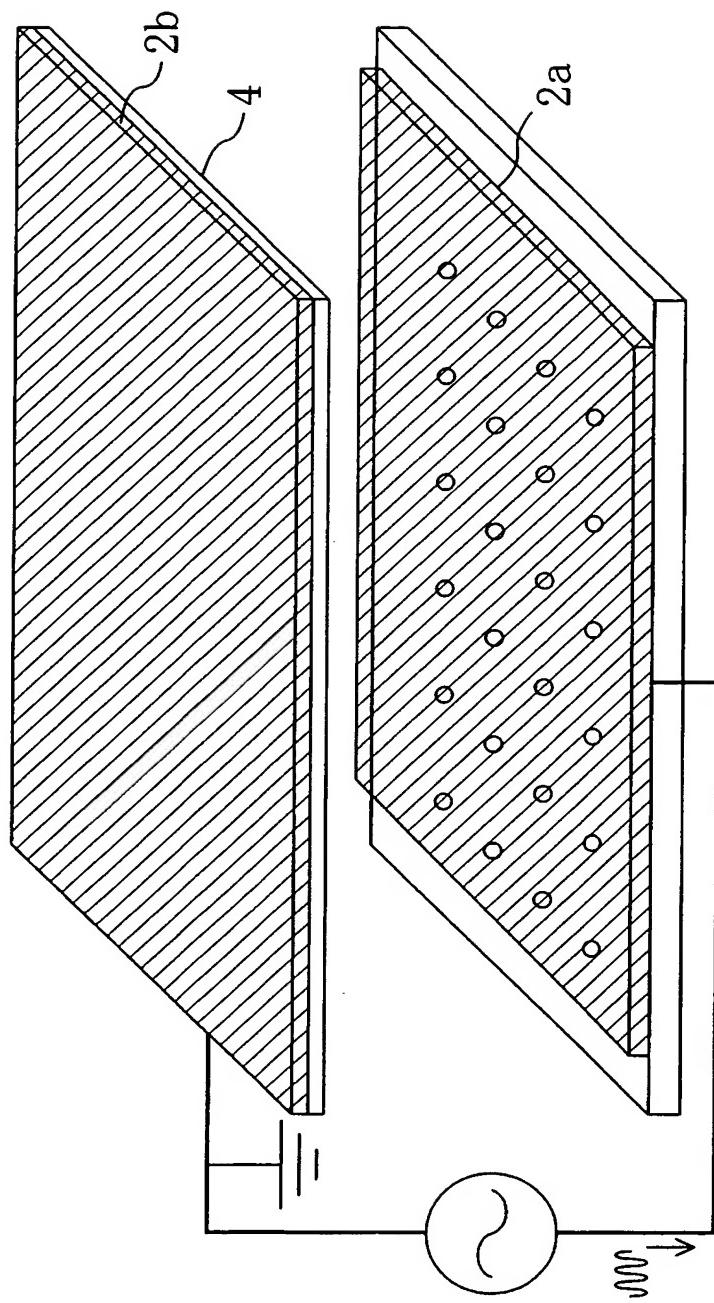
【図7】



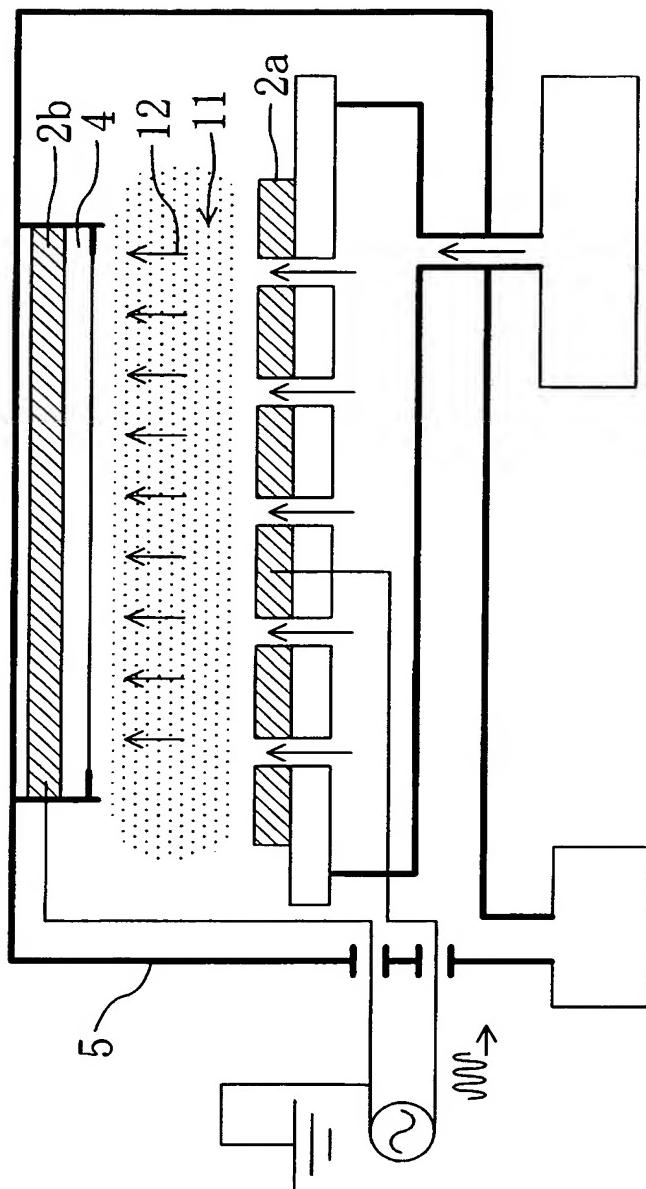
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 被処理基板4にプラズマ処理を施すプラズマプロセス装置は、被処理基板4が内部に載置される処理室5と、処理室5内にガスを導入するガス導入口6と、処理室5内に設けられたプラズマ放電発生部15とを備える。プラズマ放電発生部15は、第1電極2aと、第1電極2aよりも被処理基板4に近接して設けられた第2電極2bとを有している。第1電極2aおよび第2電極2bは、被処理基板4の法線方向から視認できる面のみがプラズマ放電面として機能する。

【効果】 低い被処理基板温度においても、高品質膜を実現し、高いガス解離効率にて成膜することができる。

【選択図】 図1

特願 2002-302220

出願人履歴情報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
氏 名 シャープ株式会社